

## Válaszok Dr. Kalácska Gábor bírálatára

**Toldy Andrea „Development of environmentally friendly epoxy resin composites” című**

**MTA doktori értekezéséről**

Először is köszönöm szépen Dr. Kalácska Gábor bírálói munkáját. Javasolataival, észrevételeivel teljes mértékben egyetértek. Az alábbiakban tételesen válaszolok az általa felvetett, dőlt betűkkel jelölt észrevételekre, kérdésekre, melyekre további magyarázatot és választ vár a bíráló.

*„A 2. részben ismertetett, a természetes és szintetikus szállal erősített bioepoxi rendszerek égésgátlásra kínálgó lehetőségeket tudná-e rangsorolni a mechanikai tulajdonságok megőrzése (vesztése) szempontja alapján?”*

A természetes és szintetikus szállal erősített bioepoxi rendszerek égésgátlása lehetséges magának a bioepoxi mátrixnak az égésgátlásával, illetve természetes szálerősítés esetén a szál égésgátlásával is, valamint a két módszer együttes alkalmazásával is.

A mátrix égésgátlása esetén a mechanikai tulajdonságok szempontjából legelőnyösebbek a reaktív égésgátlók, azon belül is azok, amelyek több funkció csoporttal rendelkeznek, így nem befolyásolják jelentős mértékben a térhálósűrűséget. Kevésbé előnyösek az egyfunkció reaktív égésgátlók, amelyek lánczáró reakcióban reagálnak mátrixszal; míg általában a legnagyobb mértékű csökkenést a mechanikai tulajdonságokban az additív égésgátlók okoznak, főleg, ha nagy mennyiségben kell alkalmazni őket a hatásos égésgátláshoz pl. az alacsony foszfortartalom miatt.

Az irodalmi részben ismertetett lehetőségek közül a legelőnyösebb lehet a tetrabróm-biszfénol-A alapú epoxi monomer, a DOPO-val módosított epoxidált zsírsavak, illetve dikarbonsavak, valamint a foszforilezett oleinsavak alkalmazása. A viszonyítási alapnak számító DGEBA-hoz leginkább hasonló mechanikai tulajdonságokat valószínűleg a hasonló szerkezetű tetrabróm-biszfénol-A alapú epoxi monomer alkalmazásával lehet elérni, azonban a brómtartalma miatt alkalmazása csak indokolt esetben ajánlott. A többi égésgátló közül a dikarbonsav alapú foszforilezett epoxi monomerek a legelőnyösebbek, a hosszú szénláncú zsírsavak és oleinsavak származékai általában a DGEBA-nál rosszabb mechanikai tulajdonságokat és kisebb üvegesedési hőmérsékletet eredményeznek.

*„Kérdésem, hogy összehasonlító mechanikai vizsgálatokat végezett-e eltérő hőmérsékleteken, hiszen az üvegesedési hőmérséklet alakulása egy kritikus pont a bioepoxi rendszereknél, és pl. egy Charpy már az eredő tulajdonságát méri az adott kompozitnak. Az alkotók termális stabilitásának ismerete nem elegendő.”*

Az általunk fejlesztett bioepoxi gyanták előállítása laboratóriumi körülmények között zajlott, ezért nem állt rendelkezésre akkora mennyiség, hogy eltérő hőmérsékleteken összehasonlító mechanikai vizsgálatokat végezzünk, elsősorban a Clean Sky projekt ipari partnere, a Dassault Aviation által kért vizsgálatok elvégzésére törekedtünk a limitált mennyiségből. Mindazonáltal a bioepoxi gyanták magas, megfelelő térhálósító esetén akár 200 °C feletti, üvegesedési hőmérséklete biztató ebből a szempontból is. A bioepoxi gyanták szintézisének méretnövelése jelenleg is zajlik a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszéken, mivel a Clean Sky konzorciumon belül több potenciális felhasználó is jelentkezett. A méretnövelt előállítási módszer lehetőséget teremt majd arra, hogy részletes vizsgálatokat végezzünk a jövőben.

*„A 4.1. részben írja, hogy „To achieve the desired properties, as high glass temperature resins, with an optimum between flame retardancy and mechanical performance .....”. Tehát ellentétes ható tényezők eredő optimum kereséséről van szó. Meg tudná adni akár százalékos tűrésmezővel is, mértékegységekkel, hogy mit vár el eredményként, mit tekint optimális eredménynek a kutatása értékelésénél?”*

Az elvárt égésgátoltsági szint mindig a konkrét felhasználástól függ, tehát teljesen más például egy repülőgépes tűzfalra és egy belső burkolati elemre vonatkozó előírás. Mivel elsősorban repülőgépgyártó cégekkel dolgoztunk együtt a fejlesztések során, ezért a Federal Aviation Administration (FAA) előírásait tekintettük irányadónak. A FAA ASTM E906 szabványa szerint a repülőgépekben alkalmazott nemfémes anyagok éghetőségét az Ohio State University-n fejlesztett úgynevezett OSU kaloriméterben kell megállapítani 35 kW/m<sup>2</sup>-es besugárzással. A vizsgált anyagok maximális hőkibocsátásának 65 kW/m<sup>2</sup> alatt kell lennie legalább öt percig. Ez a típusú kaloriméter Európában nem használatos, helyette kónikus kalorimétert vagy tömegcsökkenésen alapuló kalorimétert használnak jellemzően 50 kW/m<sup>2</sup> besugárzással. Vizsgálataink során olyan irányadó célkitűzéseket fogalmaztunk meg, amelyek nagyságrendileg azonos égésgátoltsági szintet jelentenek, mint az FAA repüléstechnikában mértékadó szabványa, azaz kompozitok esetében 50 kW/m<sup>2</sup>-es besugárzás esetén tömegcsökkenésen alapuló kónikus kaloriméterben a maximális kibocsátott hőmennyisége 100 kW/m<sup>2</sup> alatti érték, továbbá V-0, önkioltó fokozat az UL-94

szabvány szerint. Ilyen égésgátoltsági szint elérése jelentős kihívást jelent, hiszen a referencia epoxigyanták hő kibocsátása jellemzően 700-1100 kW/m<sup>2</sup> közötti érték, így a mechanikai tulajdonságok terén ésszerű kompromisszumokat kell hozni. A fejlesztés során az epoxigyanták üvegesedési hőmérséklete a fő döntési kritérium a felhasználási területet illetően: a Dassault Aviation belső szabványa szerint legalább 120 °C-os üvegesedési hőmérséklet szükséges a belső kabintéri alkalmazásokhoz, míg a szerkezeti alkalmazásokhoz legalább 180 °C szükséges. Ezen túl szintén a konkrét alkalmazás jelöli ki a mechanikai tulajdonságokra vonatkozó irányelveket pl. motortéri elemeknél a magas üzemelési hőmérséklet miatt szükséges a kompozitok mechanikai tulajdonságainak szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékleteken történő vizsgálata is. A mechanikai tulajdonságok vonatkozásában általánosságban az volt a célunk, hogy minél inkább megközelítsük a repüléstechnikában hivatkozási alpnak tekintett szénszállal erősített DGEBA alapú kompozitok mechanikai tulajdonságait az elvárt égésgátoltsági szint teljesítése mellett (nagyságrendileg a húzószilárdság: 4-500 MPa, a húzó rugalmassági modulus: 12-14 GPa, a hajlítószilárdság: 450-650 MPa, a hajlító rugalmassági modulus: 40-42 GPa, térhálósítótól függően).

*„A 4.1.1. táblázatban megadott „szerkezet és tulajdonságok” ismertetésnél, a „tailor-made” epoxi-rendszereihez melyik szerkezeti jellemzőt kezelte kiemeltként, vagy egyforma súllyal szerepeltek az ismert hatótényezők?”*

Az égésgátlás szempontjából a hatótényezők közül elsődleges volt a magas foszfortartalom, az üvegesedési hőmérséklet szempontjából a merev, cikloalifás vagy aromás váz jelenléte volt meghatározó, míg a térhálósűrűség és a mechanikai tulajdonságok szempontjából a reaktív funkciós csoportok száma volt mérvadó. Így a fejlesztés során ezt a három tényezőt kezeltük kiemeltként, azaz az elsődleges célunk magas foszfortartalmú, merev, cikloalifás vagy aromás vázzal rendelkező, többfunkciós epoxi monomerek és térhálósítók előállítását volt.

*Továbbá érdekelne, akár az említett Airbus EU7-es projekthez is kapcsolódó, égésgátolt új epoxi rendszerek gyártástechnológiai és vég-feldolgozási nehézséget jelentenek-e (formaszerszámok, forgácsolhatóság, sorjázás, felületi energia viszonyok változnak-e, azaz a ragaszthatóság és festhetőség vagy bármilyen felületkezelhetőség)?*

Általánosságban elmondható, hogy a feldolgozási tulajdonságokat elsősorban az alapszerkezet határozza meg, függetlenül attól, hogy kőolaj eredetű vagy biomassza eredetű epoxigyantáról van szó, így az új epoxigyanta-rendszerek feldolgozása ugyanolyan módszerekkel történhet, mint a

repüléstechnikában viszonyítási alapul szolgáló DGEBA epoxigyantáé. A feldolgozás szempontjából inkább az égésgátlók alkalmazása a kritikus, mert egyrészt gyakran növelik az alapgyanta viszkozitását, és így nehezessé teszik az injektálós módszerek alkalmazását, másrészt a szilárd halmazállapotú égésgátlókat a szálerősítés injektálós technológiák kiszűrheti. Jelenleg egy NKFIH projekt keretében Pomázi Ákos Phd-hallgatóm foglalkozik az égésgátlók kiszűrődésének kérdéskörével és a lehetséges megoldási lehetőségekkel. A végfeldolgozás során a kompozitok forgácsolásakor alkalmazandó általános irányelveken kívül figyelembe kell venni, hogy gáz fázisban ható égésgátlók esetén előfordul, hogy a termikus bomlás alacsonyabb hőmérsékleten elkezdődik, mint a referencia epoxigyanta esetén, azaz a mátrix érzékeny a hőhatásokra. A többi tulajdonságban nem várható jelentős különbség a DGEBA epoxigyantához képest.

Az Airbus részére elsősorban nanoszén-szál-paplant tartalmazó kompozitokat fejlesztettünk azzal a céllal, hogy javítsuk az elektromos és termikus vezetőképességet, illetve ezáltal a repülőgépek villámvédelmét. A projektben olyan kompozitokat vizsgáltunk, amelyek csak nanoszál-erősítést tartalmaztak, jelenleg dolgozunk a hibrid (szén-szál és szén-nanoszál is tartalmazó) rendszer égésgátlásán. A hibrid kompozitokat injektálós módszerrel folyékony halmazállapotú égésgátló alkalmazásával égésgátlottuk, hogy elkerüljük az adalék kiszűrődését.

Végezetül, megköszönve Dr. Kalácska Gábor támogató véleményét, hasznos és előremutató észrevételeit, kérem a bírálatra adott válaszaim elfogadását.

Budapest, 2018. április 13.

Toldy Andrea